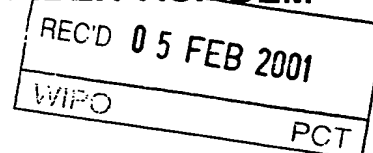


VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts AZ.2231	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08040	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 22/10/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 18/11/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01D53/56		
Anmelder STEAG ENCOTEC GMBH		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 7 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 09/06/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 30.01.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt - Gitschiner Str. 103 D-10958 Berlin Tel. +49 30 25901 - 0 Fax: +49 30 25901 - 840	Bevollmächtigter Bediensteter Cubas Alcaraz, J Tel. Nr. +49 30 25901 324 

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):
Beschreibung, Seiten:

1-6 eingegangen am 21/10/2000 mit Schreiben vom 19/10/2000

Patentansprüche, Nr.:

1-6 eingegangen am 21/10/2000 mit Schreiben vom 19/10/2000

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

***PUNKT V**

Das Dokument WO-A-91/10864 ist der nächstliegende Stand der Technik.

Ein Verfahren zum Verbrennen eines stickstoffhaltigen Brennstoffs, bei dem eine unterstöchiometrische Primärzone als Flammenkern erzeugt und mit Stickstoffverbindungen oder Kohlenwasserstoffen als Stickstoffoxid-Reduktionsmittel beschickt wird, ist nicht im Stand der Technik erwähnt.

Mit den oben genannten Merkmalen ist es möglich, eine bessere Verteilung der Stickstoff-Reduktionsmittel und eine bessere Mischung mit den Reaktionspartnern zu erreichen. Die Einrichtung zum Verbrennen eines stickstoffhaltigen Brennstoffs kann damit grösser werden, ohne Effizienz zu verlieren.

Verfahren zum Verbrennen eines stickstoffhaltigen
Brennstoffs

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Unter dem Gesichtspunkt des Umweltschutzes spielt die Verminderung der Schadstoffemissionen bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe eine maßgebliche Rolle. Kritisch sind
10 insbesondere solche Schadstoffe, die weder ausgefiltert, noch ausgewaschen werden können. Hierzu gehören die Stickstoffoxide, vorwiegend NO und NO₂. Zu unterscheiden ist zwischen thermisch gebildeten Stickstoffoxiden, die sich auf der Basis des Luftstickstoffs bilden, und solchen Stickstoffoxiden, die aus dem Brennstoffstickstoff resultieren.
15 Thermische Stickstoffoxide entstehen im wesentlichen bei Temperaturen oberhalb von 1.400 °C. Ihre Entstehung läßt sich bei bestimmten Prozessen durch entsprechende Temperatursteuerung beherrschen. Stickstoffoxide auf der Basis des
20 Brennstoffstickstoffs hingegen bilden sich bereits bei niedrigen Verbrennungstemperaturen.

Zur Verminderung der Stickstoffoxid-Emissionen von großtechnischen Anlagen wird vorwiegend das SCR-Verfahren angewendet. SCR steht für Selektive Katalytische Reduktion. Dabei wird das ausgebrannte Rauchgas hinter der Ausbrandzone
25 unter Zugabe eines Reduktionsmittels durch einen katalytischen Reaktor geleitet, in welchem bei Temperaturen von 300-400 °C eine Aufspaltung der Stickstoffoxide unter Bildung von molekularem Stickstoff erfolgt. Der durch den katalytischen Reaktor bedingte Investitionsaufwand ist erheblich. Auch
30 fallen hohe Betriebskosten an, da die Katalysatoren gereinigt und erneuert werden müssen.

Bekannt ist ferner das SNCR-Verfahren. SNCR steht für Selektive Nicht-Katalytische Reduktion. Hier wird das Reduktionsmittel direkt im Anschluß an die Ausbrandzone in das
35

überstöchiometrische, auf hoher Temperatur befindliche ausgebrannte Rauchgas eingebracht. Es finden dieselben Reaktionen wie im katalytischen Reaktor statt, allerdings mangels Katalysator auf höherem Temperaturniveau und mit geringerem Druckverlust. Dabei muß ein Temperaturfenster eingehalten werden, das etwa zwischen 950 und 1050 °C liegt. Oberhalb dieses Temperaturfensters besteht die Gefahr, daß das Reduktionsmittel in Anwesenheit des herrschenden Sauerstoffüberschusses zu Stickstoffoxiden oxidiert. Unterhalb des Temperaturfensters kommt es nur in unzureichendem Ausmaß zu den gewünschten Reaktionen. Es ergibt sich ein Reduktionsmittelschlupf, d. h., das Reduktionsmittel wird als unwirksamer Balast vom Rauchgas mitgenommen. Im übrigen setzt die Wirksamkeit des SNCR-Verfahrens voraus, daß das Reduktionsmittel sehr intensiv und gleichmäßig beispielsweise über Lanzen und dergleichen unter Einsatz eines Treibmittels mit dem ausgebrannten Rauchgas vermischt wird. Dementsprechend verbietet sich der großtechnische Einsatz dieses Verfahrens. Seine Anwendung beschränkt sich auf kleinere Verbrennungsanlagen, z. B. auf Heizkraftwerke und Müllverbrennungsanlagen. Ein großtechnischer Einsatz würde voraussetzen, daß eine Durchmischung über einen Querschnitt von 100-500 m² in gleichmäßiger Weise durchgeführt wird, was ersichtlich ausgeschlossen ist.

Die Schwierigkeiten, das Reduktionsmittel intensiv und gleichmäßig in den Rauchgasstrom einzumischen, haften auch dem in der Entwicklung befindlichen Hochtemperaturverfahren an. Hier wird das Reduktionsmittel in eine Reduktionszone eingegeben, die sich zwischen der Brennerzone und der Ausbrandzone befindet. Brennerzone und Reduktionszone werden unterstöchiometrisch betrieben. Hierzu kann es erforderlich sein, mit Brennstoffstufung zu arbeiten, d. h., einen Restanteil des Brennstoffs in die Reduktionszone einzugeben. Zum Einbringen des Reduktionsmittels bedarf es eines Trägermediums. Luft kommt nicht in Frage, da die Reduktionszone unterstöchiometrisch bleiben muß. Stickstoff wiederum ist zu

teuer. Es verbleiben also Wasserdampf und verdampfbare Flüssigkeiten, wodurch in beiden Fällen der Wirkungsgrad des Prozesses sinkt. Gleiches gilt für die Einbringung von Ammoniakwasser, dessen zu verdampfender Wasseranteil bei ca. 75%
5 liegt. In der an die Reduktionszone anschließenden Ausbrandzone wird die Luftzahl auf über 1 angehoben, und zwar durch Zugabe von zusätzlicher Verbrennungsluft.

Aufgrund des Sauerstoffmangels in der Reduktionszone ist der Anteil des entstehenden NO vergleichsweise gering. Unter
10 Zugabe des Reduktionsmittels erfolgt eine Aufspaltung des NO unter Bildung von molekularem Stickstoff.

Zu den Schwierigkeiten, das Reduktionsmittel gleichmäßig und intensiv in die Reduktionszone einzumischen, treten Regelungsprobleme hinzu. Bei Laständerung verkürzt sich naturgemäß die Brennerzone. Die Reduktionszone muß also näher an
15 die Brenner herangerückt werden. Bei Erhöhung der Last gilt es zu verhindern, daß die Reduktionszone in die Ausbrandzone hineinwandert und dort mit zusätzlicher Verbrennungsluft beaufschlagt wird, wodurch sich überstöchiometrische Ver-
20 hältnisse einstellen würden.

Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist aus der WO 91/10864 bekannt. Dort wird das Reduktionsmittel als fein zerteiltes, partikelförmiges Material in die Primärzone eingebracht. Bezüglich der Verteilung und Durchmischung ergeben
25 sich also die oben diskutierten Schwierigkeiten. Als Reduktionsmittel werden Kalziumsulfid, Kalziumoxid, Eisensulfid und Eisenoxid sowie deren Mischungen angegeben. Die Reduktionswirkung dieser Materialien ist zumindest begrenzt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren
30 der eingangs genannten Art zu schaffen, das sich bei geringem Investitions- und Betriebsaufwand in wirksamer und zuverlässiger Weise für den großtechnischen Einsatz eignet.

Zur Lösung dieser Aufgabe weist das eingangs genannte Verfahren erfindungsgemäß die Merkmale im kennzeichnenden
35 Teil des Patentanspruchs 1 auf.

Der unterstöchiometrische Flammenkern besitzt einen vergleichsweise geringen Querschnitt, so daß es keinerlei Schwierigkeiten bereitet, das Reduktionsmittel gleichmäßig über diesem Querschnitt zu verteilen. Auch spielen hierbei
5 Laständerungen keine Rolle.

Als Reduktionsmittel kommt Ammoniak in Frage, ferner Ammoniakwasser, Harnstoff und ähnliche Stickstoffverbindungen, außerdem auch Kohlenwasserstoffe, vor allen Dingen Erdgas (CH_4). In der unterstöchiometrischen Flammenzone wird
10 praktisch der gesamte zur Verfügung stehende Sauerstoff zur Teiloxidation des Kohlenstoffs verbraucht. NO entsteht nur in geringem Ausmaß. Die Anwesenheit des Reduktionsmittels führt dazu, daß die Konzentration der Radikale NH_i , CH_i , HCN zunimmt. Diese Radikale reagieren mit dem entstandenen
15 Stickstoffmonoxid, reduzieren es und lassen dabei molekularen Stickstoff entstehen.

Ferner ist das Verfahren nach der Erfindung frei von den Temperaturbeschränkungen, denen das SNCR-Verfahren unterliegt. Vielmehr hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, in der unterstöchiometrischen Flammenzone eine
20 Temperatur von über 1.100°C einzustellen.

Die Temperatur des Prozesses sollte vorzugsweise so geführt werden, daß beim späteren Ausbrand, d. h. bei späterer Luftzufuhr, die entstandenen Stickstoffmoleküle (sowie
25 auch die N_2 -Moleküle der Verbrennungsluft) nicht wieder thermisch zerfallen und Stickstoffoxide bilden. Die Temperatur darf also 1400°C nicht übersteigen.

Sofern Reduktionsmittel im Übermaß eingesetzt wird, so hat dies keine negativen Auswirkungen. Ein Reduktionsmittelschlupf kann deshalb nicht auftreten, weil das Reduktionsmittel beim anschließenden Ausbrand unter Zufuhr von Sauerstoff vollständig umgesetzt wird. Die Reststoffe (Flugasche und Gips) können also ohne Einschränkungen verwertet werden.

In wesentlicher Weiterbildung der Erfindung wird vorgeschlagen, daß der unterstöchiometrische Flammenkern mit
35 einem Schleier aus Sekundärluft, vorzugsweise mit einem wei-

teren Schleier aus Tertiärluft umhüllt wird. Im unterstöchiometrischen Flammenkern findet die Zersetzung und Reduktion des NO statt. Die Schleier aus Sekundärluft und vorzugsweise aus Tertiärluft sorgen anschließend für den Ausbrand des Brennstoffs und die Zersetzung von überschüssigem Reduktionsmittel. Das Rauchgas tritt also mit den umgebenden Wänden nicht in unterstöchiometrischem Zustand in Berührung. Dadurch wird das Auftreten von Hochtemperaturkorrosion wirksam verhindert, worin ein wesentlicher weiterer Vorteil der Erfindung zu sehen ist.

Das Stickstoffoxid-Reduktionsmittel kann durch seitliche oder zentrale Lanzen in den unterstöchiometrischen Flammenkern eingebracht werden. Vorzugsweise jedoch wird es gemeinsam mit dem Brennstoff in den unterstöchiometrischen Flammenkern eingebracht. Ferner kann es vorteilhaft sein, das Stickstoffoxid-Reduktionsmittel gemeinsam mit der Primärluft in den unterstöchiometrischen Flammenkern einzubringen. Ggf. wird man den Brennstoff bereits mit der Primärluft oder einem Teil der Primärluft mischen. Das Gemisch besteht unter diesen Umständen aus Brennstoff, Primärluft und Reduktionsmittel.

Ferner besteht die Möglichkeit, mindestens einen Teil der Primärluft als Kernluft in die Flamme einzublasen, wobei dies vorzugsweise gemeinsam mit dem Stickstoffoxid-Reduktionsmittel geschieht.

Die Erfindung entwickelt ihre Vorteile bevorzugt überall dort, wo der Brennstoff einen hohen Anteil an Stickstoff enthält. Dies ist der Fall beispielsweise bei Steinkohle, Teeröl, Schweröl, Rückstandsöl, Prozeßgas und dergleichen. Feste Brennstoffe werden vor der Verbrennung vermahlen. Das Reduktionsmittel kann in fester Form (ebenfalls vermahlen) vorliegen oder auch flüssig oder gasförmig. Das Verfahren eignet sich für sämtliche Leistungsstufen und arbeitet ohne zusätzlichen Druckverlust.

Hauptanwendungsgebiet der Erfindung ist die Kraftwerkstechnik. Hier sind die Brenner in mehreren Ebenen übereinan-

der seitlich in der Kesselwand angeordnet, wobei der Querschnitt des Kessels 100-500 m² betragen kann. Oberhalb der obersten Brennerebene wird Oberluft eingeblasen. Jeder Brenner stellt ein eigenes, unterstöchiometrisches NO-Reduktionssystem dar und liefert überstöchiometrische Rauchgase in den Kessel. Ersichtlich bereitet es keine Schwierigkeiten, einzelne Brennerebenen zu- oder abzuschalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verbrennen eines stickstoffhaltigen
5 Brennstoffs unter Verminderung der Emission von Stickstoff-
oxiden, wobei eine understöchiometrische Primärzone erzeugt
und mit einem Stickstoffoxid-Reduktionsmittel beschickt
wird,

dadurch gekennzeichnet,

10

daß die understöchiometrische Primärzone als Flammenkern
ausgebildet wird und daß als Stickstoffoxid-Reduktionsmittel
Stickstoffverbindungen oder Kohlenwasserstoffe verwendet
werden.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß
im understöchiometrischen Flammenkern eine Temperatur von
über 1.100 °C eingestellt wird.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der understöchiometrische Flammenkern mit ei-
nem Schleier aus Sekundärluft, vorzugsweise mit einem weite-
ren Schleier aus Tertiärluft umhüllt wird.

25

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß das Stickstoffoxid-Reduktionsmittel ge-
meinsam mit dem Brennstoff in den understöchiometrischen
Flammenkern eingebracht wird.

30

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß das Stickstoffoxid-Reduktionsmittel ge-
meinsam mit der Primärluft in den understöchiometrischen
Flammenkern eingebracht wird.

35

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß Kernluft in die Flamme eingeblasen wird und daß das
Stickstoffoxid-Reduktionsmittel gemeinsam mit der Kernluft
in den understöchiometrischen Flammenkern eingebracht wird.